

Ozonolyse von Enolethern

8. Mitteilung¹⁾

Ozonisierung von 4-(1-Methoxy-2-methylprop-1-enyl)-1,1'-biphenyl im Vergleich mit verwandten Oxygenierungen

von Kurt Schank* und Matthias Weiter (unter Mitarbeit von Rajabali Keasalar)

Fachrichtung Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Postfach 15 11 50, D-66041 Saarbrücken

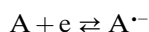
Ozonolysis of Enol Ethers. Part 8. Ozonation of (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyl)-1,1'-biphenyl in Comparison with Related Oxygenations

The results of conversions of 4-(1-methoxy-2-methylprop-1-enyl)-1,1'-biphenyl (**19**) with ozone and with dimethyldioxirane (**6b**) under 'normal' and 'inverse' conditions are compared with oxygenations by dioxygen under thermal and sensitized photochemical conditions, as well as with the photooxygenation of epoxide **17**, formally derived from **19**. Ozone consumption varies between 0.7 and 1 mol-equiv. amounts, peroxidic species are not formed. Except for bicyclus **24**, all conversions lead to mixtures of the same [1,1'-biphenyl]-4-yl compounds which only differ by varying percentages. It is concluded that ozonolysis of C=C bonds only represents a special type of electron-transfer oxygenation.

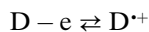
1. Einleitung. – Wir haben in vorausgegangenen Arbeiten [2] Hinweise sammeln können, die für Alken-Ozonolysen weder einem 1,3-dipolaren noch einem 1,3-Singulett-diradikalischen Reaktionsverlauf entsprechen. Die entscheidenden Reaktionsschritte ergeben sich jedoch zwanglos bei systematischer Anwendung des seit *Schönbeins* Zeiten gesammelten Wissens über Ozonreaktionen:

1) 'Die charakteristischste Eigenschaft des Ozons ist sein starkes Oxidationsvermögen' ([3] auf S. 461). So wird es z.B. schon durch gepulverte Hydroxide der Alkalimetalle zu orangefarbenen O_3^- -Ionen reduziert ([3] auf S. 455). Gegenüber dem O-O-Bindungsabstand im Ozon (128 pm) ist der in O_3^- (135 pm) [4] über 5% verlängert, d.h. die ohnehin im metastabilen Ozon schon schwache Bindung ist im Ozonid O_3^- noch zusätzlich geschwächt und bewirkt in Gegenwart eines O-Akzeptors eine spontane Spaltung. Das Kation $O_3^{+\cdot}$ konnte bis heute noch nicht erzeugt werden, was mit der zwitterionischen Ozon-Formel, die ein 4π -System enthält, kaum erklärbar ist.

2) Jedes starke Oxidationsmittel ist ein wirksamer Elektronen-Akzeptor A:

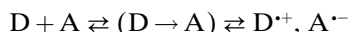


3) Speziell Enolether zählen zu den sogenannten elektronenreichen Olefinen, d.h. sie sind gute Elektronen-Donatoren D:



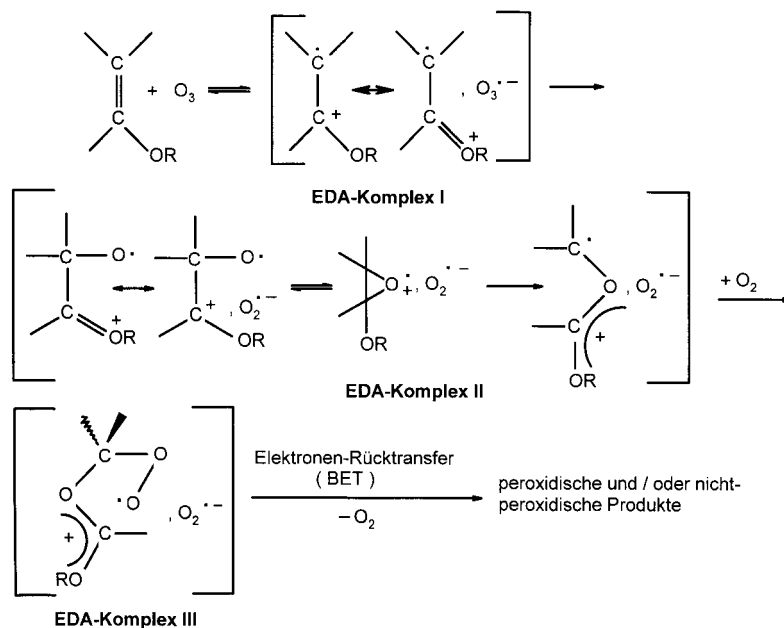
¹⁾ 7. und 9. Mitt., s. [1].

4) Zwischen beliebigen Elektronen-Donatoren D und Elektronen-Akzeptoren A bilden sich EDA- oder Charge-Transfer(CT)-Komplexe [5]:

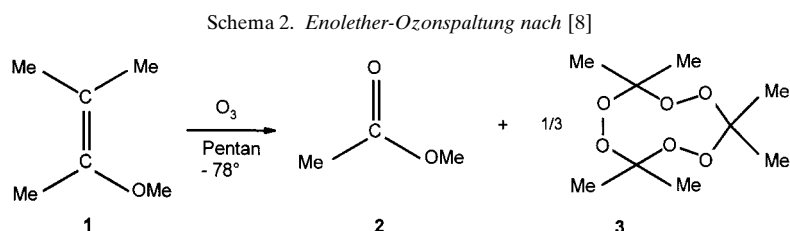


5) Die Elektronen-Transfer-Chemie ist inzwischen zu einer Domäne der Photochemie geworden. Bei Photooxidationen wird dabei z.B. ein an sich (zu) schwacher Akzeptor A durch Bestrahlung in seinen angeregten, stark oxidierenden Zustand A* übergeführt, der dann mit gegebenen Donatoren angeregte Komplexe (Exciplexe) zu bilden vermag, in denen Elektronen-Austausch und gegebenenfalls spontane Folge-Reaktionen im Komplex neben einfacher Desaktivierung zu den Ausgangsprodukten erfolgen können. In diesem Zusammenhang muss darauf hingewiesen werden, dass die Bildung von Ozon als angeregte O-Spezies durch Bestrahlung (d.h., *photochemisch* durch die Sonne oder durch Höhensonnen) allgemein bekannt ist. Dass Ozon metastabil ist, sollte im Hinblick auf eine Einordnung der Ozon-Reaktionen in das Regularium der Photooxidationen als einmaliger Glücksfall angesehen werden, wenn man sich die Kurzlebigkeit der Singulett-O₂-Moleküle vor Augen hält. Auf den Zusammenhang zwischen Ozon- und Photooxidationen wurde in zwei neueren Arbeiten hingewiesen [6]. Bezüglich einer Enolether-Ozonolyse, deren regioselektive Verteilung der drei Ozon-O-Atome auf die beiden olefinischen C-Atome bei der postulierten Spaltung in Carbonyl und Carbonyloxid ohnehin der klassischen Spaltungstheorie direkt entgegengesetzt erfolgt, was kommentarlos referiert wurde [7], liegt der von uns schon früher vorgeschlagene Mechanismus [2d] näher (Schema 1).

Schema 1. Wechselwirkungen des starken Oxidationsmittels Ozon mit Enolethern als elektronenreichen Olefinen

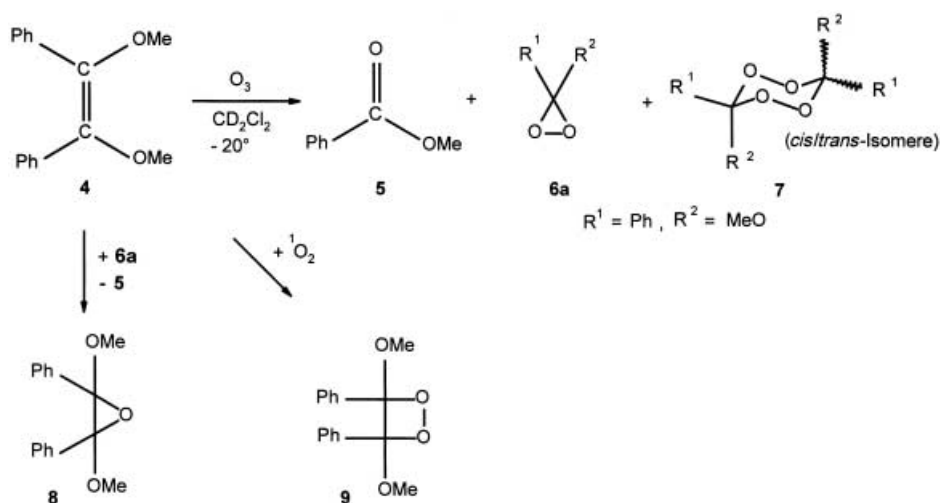


Der EDA-Komplex **III** liefert eine Erklärung dafür, warum bei der Enolether-Ozonolyse das C(β)-Atom bei der C,C-Spaltung *zwei* O-Atome aufnimmt, das C(α)-Atom unter Carbonsäureester-Bildung aber nur *eins*. Die klassische Theorie erfordert das entgegengesetzte Ergebnis, weil ein Carbonyloxid-C-Atom elektrophiler als ein Carbonyl-C-Atom sein muss. Entgegen der klassischen Voraussetzung haben *Griesbaum* und *Kim* [8] bei der Ozonolyse von 2-Methoxy-3-methylbut-2-en (**1**) in Pentan die Spaltprodukte AcOMe (**2**) und das Peroxy-Trimere **3** erhalten (*Schema 2*). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit *Schema 1*.



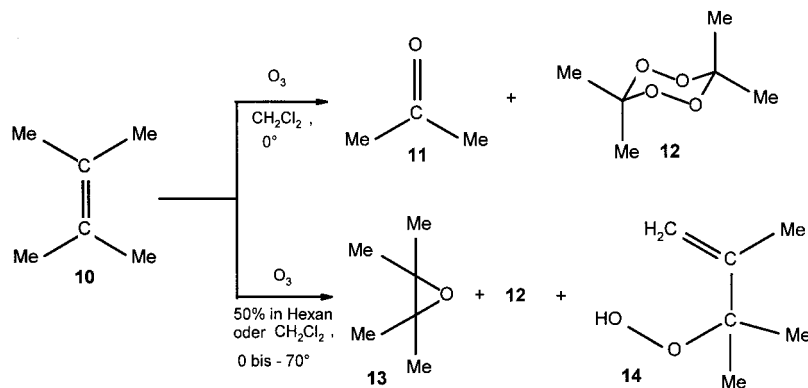
Bei der Ozonolyse des symmetrischen (*Z*)-1,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethen (**4**) erhielten *Kopecky et al.* [9] neben Ester **5** das Dioxiran **6a** als monomeres Peroxy-Fragment sowie das Isomergemisch **7** der 1,2,4,5-Tetroxane als dimere Peroxy-Fragmente (*Schema 3*); darüber hinaus wurde auch das Auftreten des Oxirans **8** und des Dioxetans **9** beobachtet. Die Autoren führten die Bildung von **8** in erster Linie auf eine Epoxidation von **4** durch **6a** zurück, während sie für die Bildung von **9** intermediäres Auftreten von $^1\text{O}_2$ und dessen anschließende [2+2]-Cycloaddition an **4** annahmen (*Schema 3*).

Schema 3. *En*-1,2-diolether-Ozonspaltung nach [9] unter Mono- und Dioxygenierung von Endiolether **4** zu **8** bzw. **9** während der Ozonisierung



In diesem Zusammenhang sind Beobachtungen von *Murray et al.* [10] bei der Ozonisierung des ebenfalls relativ elektronenreichen Tetramethylethylen (=2,3-Dimethylbut-2-en; **10**) von Interesse (\rightarrow **11/12** bzw. **12–14**). Dort wurden unter anderem reaktionsabhängige Konzentrations- und Temperatureffekte beschrieben. Die gefundenen Produkte **13** und **14** wurden ebenfalls auf die postulierten Zwischenstufen Dimethyldioxiran (**6b**) und $^1\text{O}_2$ zurückgeführt (*Schema 4*).

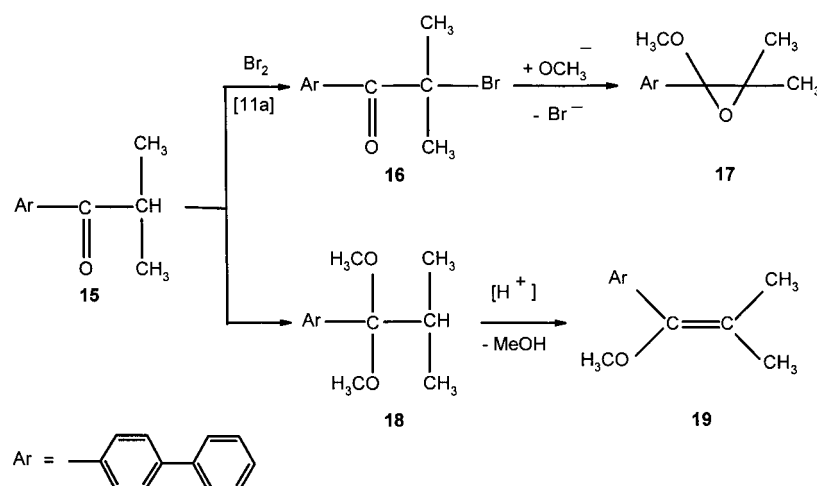
Schema 4. Konzentrations- und Temperatur-abhängige Ozonisierungen von 2,3-Dimethylbut-2-en (=Tetramethylethylen) nach [10]: Dimethyldioxiran (**6b**; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$) und $^1\text{O}_2$ als vermutete reaktive Zwischenstufen



Obwohl alle diese Reaktionsergebnisse mit dem etablierten Alken-Ozonolyse-Schema nicht sinnvoll in Einklang zu bringen sind, werden sie dennoch darauf zurückgeführt.

Um weitere Hinweise für den von uns [2b–h] vorgeschlagenen Elektronen-Transfer-Mechanismus der Ozonisierung von (C=C)-Bindungen zu finden, sollte der Enolether (1-Methoxy-2-methylprop-1-enyl)-1,1'-biphenyl (**19**) als besonderes elektronenreiches Olefin den Bedingungen einer 'normalen' (d.h. konventionellen) und einer 'inversen' Ozonolyse unterworfen werden. Dabei bestand die Hoffnung, dass das bekannte, kristalline Methoxyoxiran **17** [11] entstehen könnte, das dann im Gegensatz zu den bislang erhaltenen flüssigen und sehr zersetzlichen Alkoxyoxiranen leicht abtrennbar sein sollte. Zwar wurde der Enolether **19** schon wiederholt in der Literatur erwähnt [12], aber in der ersten Arbeit [12a] wurde eine unstimmmige molare Masse 226 (CI-MS: m/z 226 (100%)) für die Molekularformel $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$ (238,3) angegeben, in den folgenden Arbeiten [12b,c] wurden lediglich die bei Enolat-Methylierungen aus **15** anfallenden C- und O-Substitutionsgemische spektroskopisch analysiert. Deshalb benutzten wir zur Herstellung des Methoxyoxirans **17** die zuverlässigen Angaben von *Stevens* und *Dykstra* [11a], ausgehend von 1-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2-methylpropan-1-on (**15**) via **16** (*Schema 5*). Zur Herstellung des Enolethers **19** kam jedoch die klassische, eindeutige und ebenfalls von **15** ausgehende Synthesemethode der Säure-katalysierten MeOH-Abspaltung aus dem Dimethyl-acetal **18** von **15** zur Anwendung (*Schema 5*).

Schema 5. Herstellung von Methoxyoxiran **17** nach [11a] und vom zugehörigen Enolether **19** auf klassische Weise durch MeOH-Abspaltung aus Acetal **18**

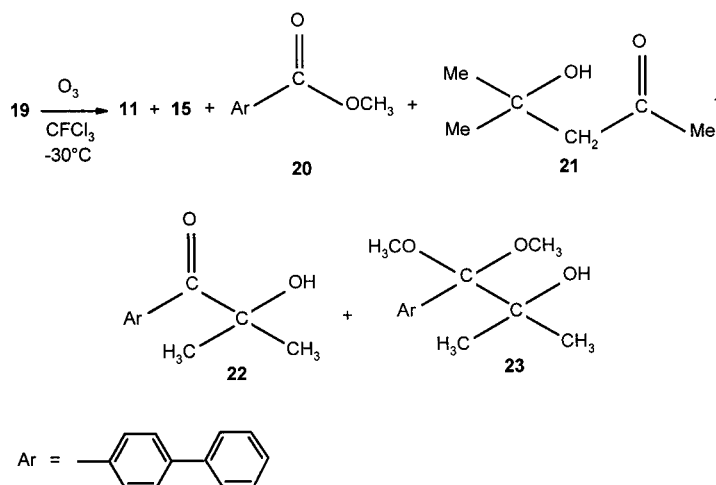


2. Reaktionen: Oxidationen von Enolether **19.** – 2.1. *Ozonisierungen unter ‘normalen’, d.h. konventionellen Bedingungen.* Beim Einleiten eines O_3/O_2 -Gas-Stroms in Lösungen von **19** in CH_2Cl_2 (bei -70°), in CFCl_3 (bei -70°) oder in CCl_4 (bei -10°) wurden vergleichbare Beobachtungen wie bei der kürzlich beschriebenen revidierten Tripten-Ozonolyse [2h] gemacht: Der Ozonverbrauch folgte keiner (1:1)-Stöchiometrie, in CH_2Cl_2 wurden 70%, in CFCl_3 71% und in CCl_4 69% der berechneten molaren Menge Ozon verbraucht. Gleichzeitig lagen aber die präparativen Ausbeuten an isoliertem 4-[1,1'-Biphenyl]-4-carbonsäure-methylester (**20**) bei 83, 84 bzw. 86%, d.h. der molekulare Sauerstoff beteiligte sich offenbar an der C,C-Spaltung. Interessanterweise wurde bei dem Ansatz in CH_2Cl_2 bei -70° im austretenden Gas-Strom 1% CO_2 gravimetrisch durch Fällung als BaCO_3 bestimmt. In einem separaten Versuch in CFCl_3 bei -30° [13] wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrische Auswertung der Zusammensetzung des rohen Ozonisierungsgemischs ein Verhältnis **20**/Aceton (**11**) von ca. 11:1 bestimmt; daneben wurden Aceton-Dimeres **21**, als Hydrolyseprodukt von **19** das Ausgangsketon **15** sowie als formale Hydrolyse- und Methanolyse-Produkte des unter diesen Reaktionsbedingungen nicht erfassbaren Oxirans **17** das α -Hydroxy-keton **22** [11a] und sein Dimethyl-acetal **23** [11a] nachgewiesen (Schema 6). Die Zuordnung erfolgte über Signalvergleiche mit authentischen Substanzproben. Da Apparatur und verwendete Chemikalien zu Reaktionsbeginn absolut H_2O -frei waren, sind die H_2O -Spuren, die zur Hydrolyse führten, nur durch Bildung während der Reaktion denkbar, gegebenenfalls aus dem bei der Umsetzung gebildeten Aceton durch Aldol-Kondensationen.

2.2. *‘Inverse’ Ozonisierungen von **19** durch bei -70° gesättigte Lösungen von Ozon in abs. CH_2Cl_2* (6,5–8 mmol O_3 je 100 ml CH_2Cl_2). Bei der Umsetzung von equimolaren Mengen Ozon und **19** wurde nur ein Umsatz von 57% an **19** registriert; die $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrische Analyse zeigte in der O_3 -freien Lösung 43% nicht

umgesetzten Enolether **19**, 32% Ester **20** und daneben in Spuren die Biphenyl-Derivate **15**, **22** und **23** (s. *Schema 6*) sowie zusätzlich noch Acetal **18**.

Schema 6. *Reaktionsprodukte der konventionellen Ozonisierung von Enolether 19 in Frigen 11 bei -30°*



Zugabe des Enolethers **19** zur Ozon-Lösung im Verhältnis 0,8:1 bewirkte seine quantitative Umsetzung. Als Hauptprodukte waren Ester **20** (68%) und Acetal **18** (17%) gebildet worden, und in diesem Fall als Nebenprodukte (jeweils < 10%) Oxiran **17** (8%), α -Hydroxy-keton **22** (6%) und Keton **15** (2%). Unerwarteterweise zeigte **17** im Reaktionsgemisch kein ^{13}C -NMR-Signal für das Acetal-C-Atom, alle anderen Signale waren mit Hilfe von Vergleichssubstanz identifizierbar. Möglicherweise waren Protonen im Reaktionsgemisch für eine Ringöffnung im Methoxyoxiran verantwortlich, wodurch das Acetal-C-Atom in ein Carboxonium-C-Atom umgewandelt würde. Es war hier nicht erstaunlich, dass Aceton unter den Messbedingungen nicht in nachweisbarer Menge gefunden wurde. Nach Beendigung der Umsetzung waren Ozon-Überschuss und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgedampft, der Rückstand in CDCl_3 aufgenommen und die Lösung NMR-spektrometrisch ausgewertet worden. Dabei waren folgende Beobachtungen von Bedeutung: 1) Das Verhältnis der Signale aller 9 aromatischen H-Atome aus dem Enolether **19** zu denen der nicht-aromatischen H-Atome war im Rahmen der Messfehler (1% Verlust an nicht-arom. gegenüber arom. H-Atomen) konstant 1:1 geblieben, d.h. wenn Aceton in grösserem Umfang gebildet worden wäre, hätte aufgrund seiner Flüchtigkeit ein entsprechender Fehlbetrag bei den Signalen an nicht-aromatischen H-Atomen beobachtet werden müssen. Das gebildete Oxiran **17** (8%) konnte demzufolge nicht durch Epoxidation von **19** mit Dimethyldioxiran (**6b**) in Analogie zu den Vorschlägen von *Kopecky et al.* [9] oder *Murray et al.* [10] gebildet worden sein, denn jede Epoxidation mit **6b** bedingt zwangsläufig die Bildung der equivalenten Menge Aceton. 2) Wenn auch das Verhältnis der Signale der aromatischen zu den nicht-aromatischen H-Atome in der Summe der Reaktionsprodukte 1:1 geblieben war, so wurde doch gleichzeitig eine Abnahme der Signale der aliphatischen H-Atome zugunsten der Signale von H-Atomen im MeO-Bereich gefunden, statt 100% H-Atome von MeO wurden deren 127% ermittelt, d.h. ca. 1/5 der

H-Atome von MeO muss auf Kosten der aliphatischen H-Atome von Me des Enolethers **19** bei der vollständigen ‘inversen’ Ozonisierung gebildet worden sein.

2.3. *Photooxidation von 19 in abs. CCl₄ bei Raumtemperatur in Gegenwart einer katalytischen Menge Eosin.* Da bei Ozonisierungen häufig die Bildung von ¹O₂ postuliert wird [14] und bei den Ozonolyse-Experimenten mit **19** unter ‘normalen’ Bedingungen (d.h. Einleitung eines O₃/O₂-Gasstroms in die Olefin-Lösung) mehr Spaltprodukt **20** auftrat als der verbrauchten Menge Ozon entsprach, wurde **19** auch unter Bedingungen umgesetzt, die prinzipiell für die Bildung von ¹O₂ benutzt werden können (Einleitung von Reinstsauerstoff in die Lösung von **19** und etwas Eosin, Belichtung mit einer 100-W-Hg-Hochdrucklampe mit GWS-Filter, Absorption < 449 nm). Unter diesen Bedingungen wurde Ester **20** in 79% Ausbeute isoliert. Auf weitere Produkte – insbesondere auf Aceton (**11**) – wurde wegen möglicher Photoreaktionen nicht geprüft. Dioxetan-Bildung und Chemilumineszenz wurden nicht beobachtet, obwohl diese in der Literatur [15] bei verwandten Systemen gefunden worden waren.

2.4. *Thermische Oxidation von 19 mit Reinstsauerstoff in abs. CCl₄ bei 67–70°.* Der Enolether **19** ist sauerstoff-empfindlich, wie dies auch bei einigen anderen Enolethern beobachtet worden ist [16]. Von besonderem Interesse ist hier ein Vergleich mit der Ozonisierung von Tetramethoxyethen [16a], das von einem O₃/O₂-Gemisch bei –70° in Hexan, CHCl₃ oder MeOH jeweils nur 73, 72 bzw. 71% O₃ zur quantitativen Umsetzung benötigt. Die gleiche Umsetzung wurde auch innerhalb von 7 Tagen bei Normalbedingungen und unter Feuchtigkeitsausschluss durch Luft bewirkt. *Hoffmann* und *Schneider* [16a] stellten fest: ‘Die Ozonolyse von Tetramethoxyethen ergab grundsätzlich dieselben Produkte wie die Autoxidation’. *Kopecky et al.* [16b] bestätigten diese Ergebnisse zwar, formulierten aber einen üblichen Ozonolyse-Verlauf neben einer Elektronen-Transfer-Oxygenierung.

Um akzeptable Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen, wurden Lösungen des Enolethers **19** von unterschiedlichen Konzentrationen in abs. CCl₄ bei 67–70° unter diffusem Tageslicht bzw. Lichtausschluss (Chlorobenzol als Lösungsmittel erforderte hier für vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeit 120–124°) bis zu Umsätzen von ≥ 86% unter Einleiten von O₂ 69–74 h gerührt, nämlich Lösung *I* (0,84M), *II* (0,70M), *III* (0,58M) und *IV* (0,50M). Lösung *IV* wurde durch Alufolie gegen Lichteinwirkung geschützt und zeigte einen deutlich schlechteren Umsatz (vgl. *Tab. 1*).

Tab. 1 zeigt folgende Besonderheiten: 1) Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zutritt von diffusem Tageslicht steigt mit der Konzentration der Lösungen, bei fallender Konzentration steigt der Anteil unbekannter Polymer-Produkte; diese fehlen jedoch vollständig bei Lichtausschluss. 2) Bei der höchsten Konzentration wird u.a. der Bicyclus **24** [17] isoliert, der möglicherweise durch intermolekulare H₂O-Abspaltung aus dem α -Hydroxy-ke-ton **22** (analog [18]) oder durch Kondensation des hier nicht direkt nachweisbaren Methoxyoxirans **17** mit **22** zusammen mit dem MeOH-Additionsprodukt **23** entstanden ist (*Schema 7*).

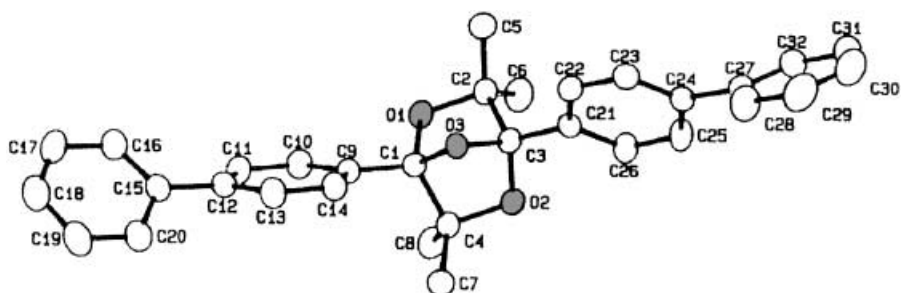
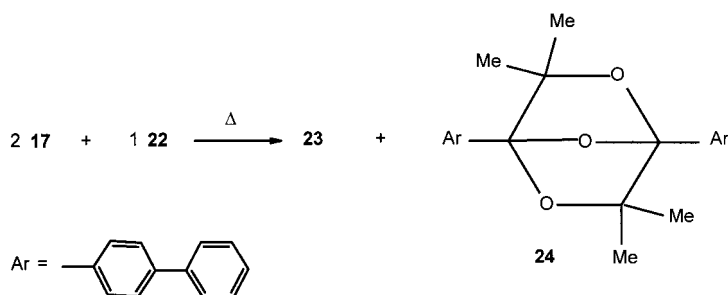
Die Röntgenstrukturanalyse von **24**²⁾ zeigt deutlich (*Fig.*), dass die aromatischen Ringe im Kristall in üblicher Weise verdrillt ($\theta = 41–54^\circ$) sind.

²⁾ Wir danken Prof. Dr. G. Mass sehr herzlich für die Elementar- und Röntgenstrukturanalysen [17].

Tab. 1. Reaktionsprodukte bei Autoxidationen der CCl_4 -Lösungen von Enolether **19** unterschiedlicher Konzentration bei 67–70°

Produkt ^{a)}	Lösung I (0,84M, 70 h) ^{b)}		Lösung II (0,70M, 74 h) ^{b)}		Lösung III (0,58M, 69 h) ^{b)}		Lösung IV (0,50M, 69 h) ^{b)}	
15	7	4	9	°)	4	4	°)	9
18	6	4	8	°)	/	°)	°)	/
19	/	/	5	°)	14	°)	°)	°)
20	34	30	22	16	24	20	°)	17
22	17	9	13	°)	8	°)	°)	8
23	13	10	14	°)	20	14	°)	9
Polymere + 24	23		29	°)	30	°)	°)	/
24		8	°)	°)	°)	°)	°)	°)

a) Aceton-Ausbeuten in allen Fällen < 10%. b) Linke Kolonne: $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch ermittelte Ausbeuten in [%] bezogen auf die 9 H-Atome des Biphenyl-Restes von **19** als 100%-Wert; rechte Kolonne: isolierte Ausbeute in [%] der Theorie. °) Nicht bestimmt.

Schema 7. Mögliche Bildung des Bicyclus **24** über intermolekulare Abfangreaktion des bei der Autoxidation nicht nachweisbaren Methoxyoxirans **17** durch das Hydroxy-keton **22**Figur. Molekularstruktur von 1,6-Bis([1,1'-biphenyl]-4-yl)-3,3,6,6-tetramethyl-2,5,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan (**24**)²

Während bei der inversen Ozonolyse das Verhältnis der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der 9 aromatischen zu den 9 nicht-aromatischen H-Atomen 1:1 geblieben war, zeigte hier die Intensität der Signale der nicht-aromatischen H-Atome in Lösung II im Verlauf von 74 h eine kontinuierliche Abnahme, nämlich im Fall der MeO-Signale bis auf 8% und im Fall der Me-Signale bis auf 12% der Anfangswerte im Enolether **19**.

Bei einem zu den Umsetzungen mit den Lösungen *I–III* analogen Ansatz in Chlorobenzol (0,58M, 61 h Reaktionszeit) bei 120–124° wurden nach Säulenchromatographie(SC)-Trennung des Reaktionsgemischs als Hauptprodukte Keton **15** (28%) und Ester **20** (17%) isoliert, d.h. während der Ester in CCl₄ gegenüber dem Keton (vgl. *Tab. 1*) überwog, war das Verhältnis in Chlorobenzol umgekehrt.

2.5. *Photooxygenierung des Methoxyoxirans 17 in CCl₄ bei Raumtemperatur.* Analog den in 2.3 beschriebenen Reaktionsbedingungen, jedoch ohne Zusatz von Eosin, wurde auch **17** umgesetzt. Bei der abschliessenden SC-Trennung wurden Ester **20** (29%), α -Hydroxy-keton **22** (17%) und Bicyclus **24** (17%) isoliert. Während **22** und **24** Produkte einer ausschliesslichen C,O-Spaltung sind (vgl. C,C- gegenüber C,O-Spaltungen bei Alkoxyoxirane [19]), ist hier **20** das Produkt einer photolytischen C,C- und C,O-Spaltung, wie diese unter anderem bei Carben-Erzeugungen benutzt wird [20]. Ester **20** wurde auch schon früher bei der oxidativen Spaltung von **17** mit Perbenzoesäure erhalten [21].

2.6. *Reaktion von Enolether 19 mit destilliertem Dimethyldioxiran (6b)/Aceton-Gemisch [22] unter verschiedenen Bedingungen [13].* Bei Epoxidationen mit Dimethyldioxiran (**6b**)/Aceton-Gemisch werden in der Regel Alkene zum Gemisch gegeben. Als diese Vorgehensweise auch hier für eine alternative Herstellung von Methoxyoxiran **17** aus dem Enolether **19** benutzt wurde, konnte weder bei +25 noch bei –70° die Bildung von **17** beobachtet werden. Da bei der postulierten Bildung von **6b** im Verlauf der Ozonolyse von 2,3-Dimethylbut-2-en (**10**) [10] ersteres naturgemäss gegenüber dem Olefin bis zum Reaktionsende im Überschuss auftreten musste, wurde in einem weiteren Ansatz zu dem bei 0° in CH₂Cl₂ vorgelegten Enolether **19** eine Lösung von **6b** in trockenem Aceton gegeben. Erst unter diesen Bedingungen konnte die Bildung von Methoxyoxiran **17** (27%) ¹H-NMR-analytisch nachgewiesen werden. Hauptprodukt (36%) war jedoch in diesem Fall das α -Hydroxy-keton **22** als Hydrolyse-Produkt von **17** (vgl. *Tab. 2*).

Tab. 2. *Reaktionsprodukte von Enolether 19 mit 6b/Aceton unter verschiedenen Reaktionsbedingungen*

Produkte	6b /Aceton bei 25° vorgelegt, Zugabe von 19 ^{a)}	6b /Aceton bei –70° vorgelegt, Zugabe von 19 ^{a)}	19 in CH ₂ Cl ₂ bei 0° vorgelegt, Zugabe von 6b /Aceton ^{a)}
15	2	5	1
17	/	/	27
18	13	14	13
20	2	2	2
22	75	66	36
23	3	10	8

^{a)} ¹H-NMR-Spektrometrisch ermittelte relative Ausbeute [%] an Reaktionsprodukten mit Biphenyl-Rest.

Wie die Werte aus *Tab. 2* ausweisen, sollte das bei der Ozonolyse als Intermediat gebildete **6b** für die Bildung des Esters **20** keine Rolle spielen. Da Apparat, Lösungsmittel und Ausgangsstoffe vor den Umsetzungen sorgfältig von H₂O befreit worden waren, wird angenommen, dass das zur Hydrolyse von **17** zu **22** erforderliche H₂O aus Aldol-Kondensationen von Aceton stammt.

2.7. *Umsetzung von Methoxyoxiran 17 mit abs. Aceton.* Unter trockenem N₂ und absolut H₂O-freien Bedingungen wurde das Methoxyoxiran **17** in einem Überschuss

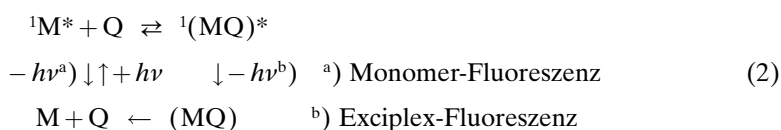
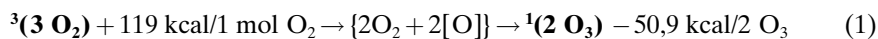
von abs. Aceton 48 h bei Raumtemperatur gerührt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometrische Analyse zeigte danach eine Umsetzung von 26% an eingesetztem **17**, die zur Bildung von **22** (15%) und **23** (5%) geführt hatte. Ausserdem wurde reichlich 4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on (**21**) nachgewiesen, dessen Signale mit Literaturdaten [23] übereinstimmen.

3. Diskussion. – Bezüglich der leicht identifizierbaren Reaktionsprodukte mit Biphenyl-4-yl-Substitution aus dem Enolether **19** kann festgestellt werden, dass bei allen untersuchten Oxidationen die gleichen Produkte gebildet werden, lediglich die relativen Einzelausbeuten unterscheiden sich. Die benutzten Oxygenierungsmittel O_3 , O_3/O_2 , $\text{O}_2/h\nu/\text{sens.}$, O_2 und **6b** sind sämtlich elektrophil, was auf einen mehr oder minder stark ausgeprägten Oxy-Charakter der Oxidantien schliessen lässt. Als reaktive Form bei den Oxidationen mit **6b** wird ein durch O,O-Homolyse reversibel gebildetes Singulett-1,3-Dioxy-Diradikal gesehen [24] (s. **6b'**), für dessen typische Reaktionen ein 'free radical mechanism' postuliert wurde. Die Reaktion mit **6b** führt nur zu 2% Spaltprodukt **20**, während für die anderen untersuchten Systeme **20** zum Hauptprodukt wird.

Der wesentliche Unterschied von **6b** zu den anderen Oxidationssystemen wird darin gesehen, dass diese mit nucleophilen Kohlenwasserstoff-Verbindungen nachgewiesene CT-Komplexe zu bilden vermögen (CT-Komplexe von Alkenen mit O_3 ([25a]; [2f,h] und dort zit. Lit.), CT-Komplexe mit $^1\text{O}_2$ [25b–h], CT-Komplexe mit $^3\text{O}_2$ [25i–m]), die sich im Grad der jeweiligen Ladungsverteilung unterscheiden. Der Biphenyl-4-yl-Substituent ist dabei ein idealer Mediator, weil das Biphenyl-System einerseits aufgrund seines Torsionswinkels zwischen den beiden Benzol-Ringen (vgl. auch Fig.) eine günstige $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}_1$ -Absorption besitzt [26], die ein 'triplet-state quenching by molecular oxygen in solution' [27] ermöglicht; andererseits dient Biphenyl sowohl bei DCA (Anthracen-9,10-dicarbonitril)-katalysierten Photooxidationen als Cosensibilisator bei der Ozonid-Bildung aus Aryl-substituierten Oxiranen [28] oder kann auch als Biphenyl-4-yl-Substituent intramolekular als Elektronen-Donator fungieren [29], was letztlich beim sogenannten TICT ('twisted intramolecular charge transfer')-Modell [30] und beim übergeordneten Modell der BCT ('biradicaloid charge transfer')-Zustände [30] praktisch genutzt wird. *Pericás* und *Serratosá* [16e] machten für die von ihnen beobachtete Enolether-Oxidation mit molekularem O_2 einen niedrig liegenden Triplett-Zustand verantwortlich. Über den Triplett-Zustand von Alkenen wurde in Übersichtsartikeln [31] zusammenfassend berichtet. Ob hier eine Triplett-Oxygenierung für die Bildung der Biphenyl-substituierten Produkte mit intakter C,C-Bindung neben einer SET ('single electron transfer')-Reaktion mit abschliessender C,C-Spaltung wie schon bei der Tripten-Spaltung mit O_3/O_2 [2h] abläuft, kann nur vermutet werden.

O_3 ist zwar ein metastabiles Molekül, ungeachtet dessen aber eine 'angeregte' O-Spezies. Dass sich bei seiner Bildung aus molekularem O_2 eine Änderung des Molekulargewichts ergibt, hat nichts mit seiner Eigenschaft als 'angeregter' O-Spezies zu tun, denn formal gilt Gl. 1. Gegenüber dem formalen Triplett-Grundzustand $^3(3 \text{O}_2)$ ist der formale angeregte Singulett-Zustand $^1(2 \text{O}_3)$ um 68,1 kcal energiereicher. Verwendet man die Nomenklatur der Exciplex-Bildung aus der Photochemie [32] nach Gl. 2 unter dem Gesichtspunkt, dass Ozon auch ein Photoanregungsprodukt von O_2

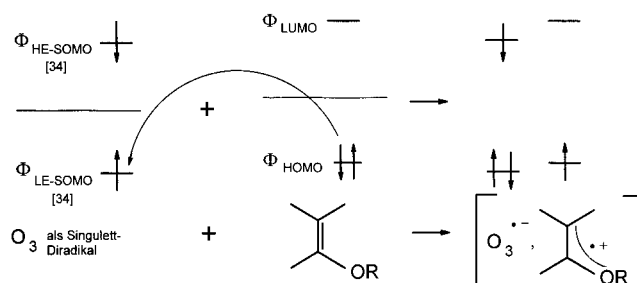
sein kann, so würde sich für den **19**/Ozon-EDA-Komplex eine Wellenfunktion nach Gl. 3 ergeben.



$$\psi_{\text{Exciplex}} = c_1 \cdot \psi_{\mathbf{19}^*, 3/2 \text{ O}_2} + c_2 \psi_{\mathbf{19}, \text{O}_3} + \boxed{c_3 \psi_{\mathbf{19}^{*+}, \text{O}_3^{*-}}} + c_4 \psi_{\mathbf{19}^{*-}, \text{O}_3^{*+}} \quad (3)$$

Von Bedeutung ist in Gl. 3 gemäss den Gegebenheiten nur der dritte Term für das erste Radikationen-Paar. Analog zur Exciplex-Bildung nach *Weller* [33] lässt sich dann eine Ladungsübertragung vom Donator **19** zum ‘angeregten’ Akzeptor $(3/2 \text{ O}_2)^*$ in Form von O_3 über die jeweiligen Grenzorbitale gemäss *Schema 8* [34] interpretieren.

Schema 8. SET von elektronenreichen Enolethern zu Ozon als Singulett-Diradikal in Anlehnung an Abb. 5-24 von *Klessinger und Michl* ([32] auf S. 241)



Für das ‘aromatic hydrocarbon (a.o. Biphenyl) triplet-state quenching by molecular oxygen in solution’ kommen *McLean* und *Rodgers* [27] zu folgenden Feststellungen, die auch die Reaktionen von Enolether **19** mit ${}^3\text{O}_2$ und mit O_3 sinngemäss miteinander verbinden:

i) ‘The involvement of CT interactions does not imply that full charge-separated species are involved; however, it does indicate that a polar intermediate is present along the quenching coordinate between the nonpolar reactants and the products’ ([27] auf S. 4790).

ii) ‘The rate-determining step is the breakdown of the intermediate to form products, and the reactants are in equilibrium with the intermediate’ ([27] auf S. 4789).

iii) ‘The degree of CT stabilization of the complex is expected to increase as the triplet energy increases’ ([27] auf S. 4790).

Bei der Umsetzung von Enolether **19** mit O_3 unter sorgfältig beachteten H_2O - und MeOH -freien Reaktionsbedingungen beim Reaktionsstart sind folgende Befunde von Bedeutung:

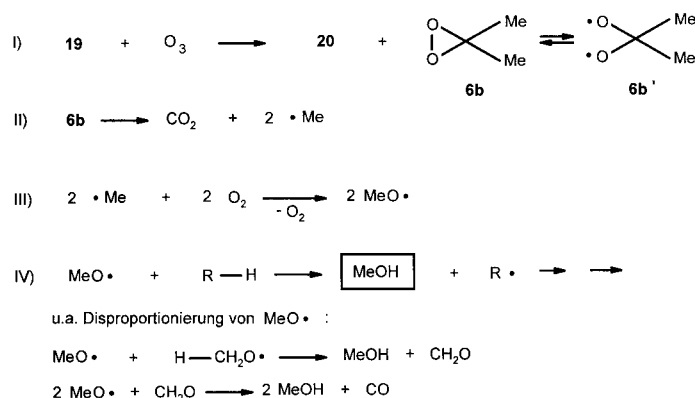
1) Es lassen sich nach Reaktionsende keine peroxidischen Produkte nachweisen.

2) Bei der konventionellen Methode der Ozonisierung durch Einleiten eines O_3/O_2 -Gasstroms in die Lösung von **19** in verschiedenen Lösungsmitteln ist der Ozon-Verbrauch deutlich < 1 , während er bei der ‘inversen’ Ozonisierung durch eine Ozon-Lösung in CH_2Cl_2 etwa 1 ist.

3) Trotz der Abwesenheit von ROH ($R=H, Me$) zu Beginn obiger Umsetzungen lassen sich am Reaktionsende die Solvatisierungsprodukte **15** und **18** von **19** sowie **22** und **23** von **17** nachweisen. Als Quelle für zwischenzeitlich gebildetes Reaktionswasser werden vorausgehende Aldol-Kondensationen angesehen, zumindest das (1:1)-Aldol-Addukt **21** des Acetons mit sich selbst war dabei nachweisbar.

4) Die Umsetzung von Methoxyoxiran **17** und Enolether **19** mit H_2O hätte formelmässig nur die molare Menge MeOH zur Weiterreaktion zu **23** bzw. zu **18** freisetzen dürfen. Besonderes Merkmal der ‘inversen’ Ozonisierung mit O_3 -Überschuss ist jedoch eine zusätzliche MeO-Bildung auf Kosten der aliphatischen Me-Gruppen von **19** bei der Ozonolyse zu Ester **20**, für die nach einem unabhängigen Nachweis von CO_2 im Verlauf der konventionellen Ozonisierung von **19** der in *Schema 9* wiedergegebene radikalische Reaktionsweg angenommen wird.

Schema 9. Bildungsmöglichkeit für MeOH aus Enolether **19** und O_3/O_2 auf nicht-hydrolytischem Weg über doppelte β -Spaltung des Dioxyls **6b**³⁾

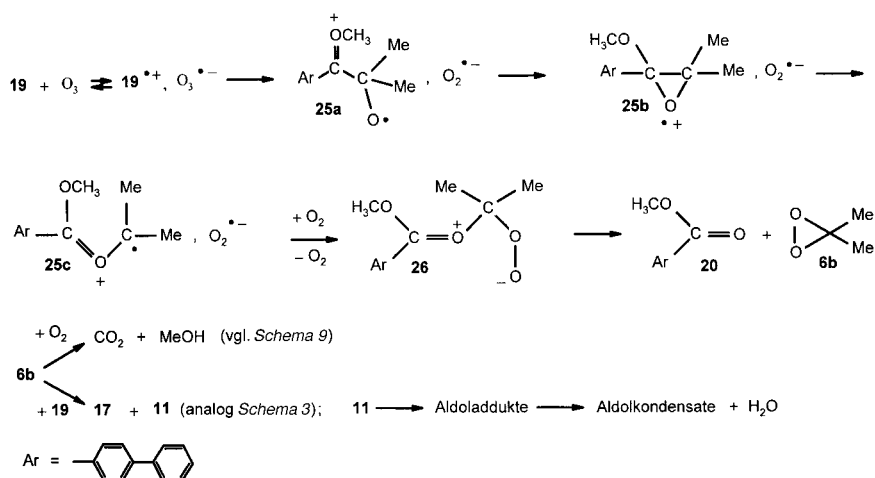


Die Vorstellungen in *Schema 9* stehen im Einklang mit den Ergebnissen der thermischen Zersetzung von Dimethyldioxiran (**6b**) [35], mit denen der durch Dialkylether induzierten Zersetzung von **6b** [36], sowie der ‘radical-clock study’ bei der Hydroxylierung von Alkanen [37]. Die umgepolte Nucleophilie im Enolether **19** ($E_{pa} = +1,22 \text{ V}_{SCE}$ gemessen gegen Ferrocen in CH_2Cl_2 bei $22,5^\circ C$)³⁾ zur effizienten Elektrophilie in $\mathbf{19}^{+\bullet}$ durch SET (in diesem Fall zum Oxidationsmittel O_3 ; vgl. hierzu auch Enolether-Acetal-Umwandlungen unter der Katalyse von DDQ (4,5-Dichloro-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dien-1,2-dicarbonitril) [39a] oder von $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ [39b]) wird in Analogie zu den Vorstellungen von *Eberson* [39c] gesehen. Sie ist gleichzeitig Garant für die relativ hohe Ausbeute an sekundärem MeOH-Additionsprodukt **18** (17%) aus **19** neben Ester **20** (68%) als dem primären Ozonolyse-Produkt von **19**.

³⁾ Messungen durch Prof. Dr. *M. Schmittel* und Dipl.-Chem. *M. Röck*, für die sehr herzlich gedankt wird [38a]. Für weitere Oxidationspotentiale von Enolethern und Enolen, s. [38b].

Aufgrund aller Ergebnisse scheint nachfolgender Reaktionsverlauf über **25** und **26** (*Schema 10*) in Anlehnung an *Schema 1* denkbar: β -Spaltung von aus **19** und O_3 gebildetem **25a** sollte Aceton (**11**) liefern, das jedoch bei der vollständigen ‘inversen’ Ozonolyse von **19** nicht beobachtet werden konnte. Eine weitere spontane Reaktionsmöglichkeit für **25a** wäre ein 1,5-H-Transfer zum isomeren Radikal-Ionenpaar **27**, der zugleich eine Erklärung für die Bildung einer OH-Gruppe im H-freien Lösungsmittel CCl_4 zu liefern vermag (*Schema 11*). Bei einem vorausgesetzten Zerfall von **27** analog *Schema 10* sollte das beobachtete α -Hydroxy-keton **22** (6%) sowie unsubstituiertes Dioxiran (**28**) gebildet werden. Letzteres wurde erstmals bei der Tieftemperatur-Ozonolyse von Ethylen beobachtet [40]. Seine Zersetzung führt neben HCO_2H auch zu H_2O und CO . H_2O über diesen Zerfallsprozess könnte für die Bildung der geringen Menge Keton **15** (2%) auch bei Abwesenheit von Aceton als potentieller H_2O -Quelle verantwortlich sein.

Schema 10. Mechanistische Vorstellungen zum Ablauf der Ozonisierung des Biphenyl-substituierten Enol-ethers **19**

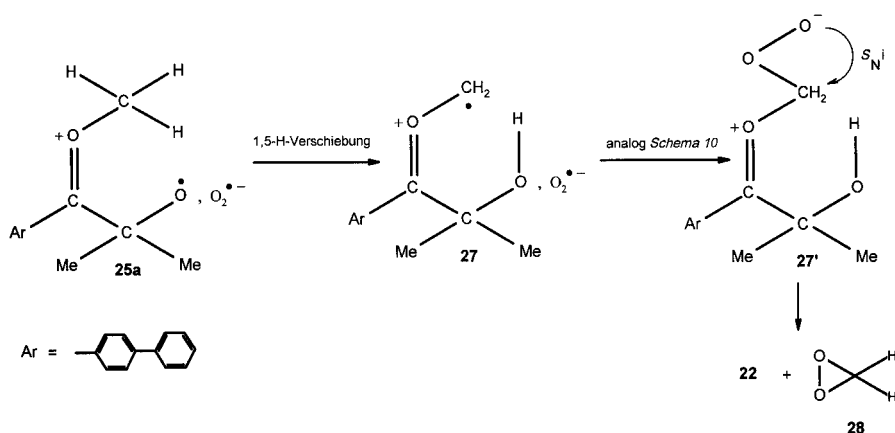


Die Abwesenheit von Bicyclus **24** bei allen schonenden Umsetzungen, die sowohl zum Methoxyoxiran **17** als auch zum α -Hydroxy-keton **22** führen (Reaktionen von **19** mit O_3 , $O_2/h\nu/RT$, **6b**), weisen **24** als thermisches Kondensationsprodukt aus **17** und **22** unter Abspaltung von $MeOH$ aus. Damit im Einklang steht auch das Ergebnis der Photooxidation von **17**.

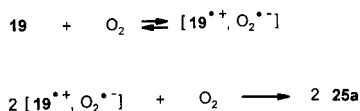
Die hypothetische Intermediatsequenz **25a–c** sollte aus **19** ausser auf dem Ozon-Weg auch mit 3O_2 unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen eingeleitet werden können (*Schema 12*) (vgl. hierzu die revidierten Tripten-Ozonolyse-Ergebnisse [2h]).

4. Schlussfolgerung. – Die Ergebnisse der Umsetzungen von O_3 mit olefinischen Doppelbindungen im allgemeinen weisen *in summa* statt auf eine Folge konzertierter 1,3-dipolarer Cycloaddition, konzertierter 1,3-dipolarer Cycloreversion und erneuter konzertierter 1,3-dipolarer Cycloaddition auf eine Abfolge von Elektronen-Transfer

Schema 11. Bildungsmöglichkeit für Hydroxy-keton **22** auf nicht-hydrolytischem Weg über oxidative Demethylierung



Schema 12. Bildungsmöglichkeit für das Oxonium-oxyl-Radikalkation **25a** und seine Isomere **25b,c** auf nicht-ozonolytischem Weg



(d.h. Redox-Aktivierung) und von daran anschliessenden Oxygenierungsschritten hin, wobei sich molekularer Sauerstoff im O_3/O_2 -Gemisch am weiteren Reaktionsablauf beteiligen kann. In einer vorangegangenen Arbeit wurden den allgemein übernommenen Reaktionsstufen jeweils auf obigen Vorstellungen basierende Alternativen gegenübergestellt [41]. In einem Beitrag von 1978 über 'free radical aspects of photooxidation' hat *Bartlett* [42] der Ausschliesslichkeit bezüglich einer allgemeinen Forderung nach Konzertiertheit bei der Umsetzung von Alkenen mit $^1\text{O}_2$ eindeutig widersprochen. In der Einleitung seines Beitrags bezieht er sich zwar lediglich auf die Photooxidation, jedoch zeigen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, dass Ozon-Reaktionen in dieses Regularium unter dem Gesichtspunkt, dass O_3 auch als 'Photoanregungsprodukt' von O_2 angesehen werden kann, in die Betrachtungen mit einbezogen werden sollten. *Bartlett* schreibt in seiner Einleitung: 'Photooxidation is defined as oxidation by molecular oxygen under the influence of light. The process may result in any product more oxidized than the starting material; and it may originate in the absorption of light by the oxygen, by the substrate, or by a third molecule (a 'sensitizer') whose function may be to transfer excitation energy or to involve the reactants in short-lived reactive complexes or covalent intermediates'. *Bartlett* endete seinen Beitrag mit den folgenden Schlussfolgerungen: 'Photooxidation has been shown to proceed not only by concerted reactions with $^1\text{O}_2$, but through stepwise mechanisms involving neutral free radicals and radical ions. In some of the latter cases $^1\text{O}_2$ is implicated in the genesis of radical ions and their precursors, and the resulting radical reactions compete with the direct reaction of $^1\text{O}_2$. Radical and cation-radical processes

appear to be especially important in photo-epoxidation'. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sehen wir als eine späte Bestätigung und Ergänzung der weitsichtigen Definitionen von *Bartlett* an.

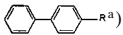
Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Alle in dieser Arbeit bei Oxidationen verwendeten Lsgm. waren absolut, die verwendeten Apparaturen für Ozonisierungen und Oxygenierungen mittels nicht angeregtem oder angeregtem O₂ waren absolut H₂O-frei, wobei die Beseitigung der Oberflächenwasserschicht in den Glasgeräten durch Behandlung mit SOCl₂ und anschliessende Entfernung von Säurespuren über Ätzkali erfolgte. Erzeugung von O₃/O₂-Gemischen und ihre Gehaltsbestimmung wurden in [2h] beschrieben, für alle Oxygenierungsarten mit angeregtem oder nicht angeregtem O₂ wurde O₂ vom Reinheitsgrad 99,999% verwendet. Der Ozon-Gehalt eines O₃/O₂-Gas-Stroms ist abhängig vom Grad der Trockenheit der verwendeten Apparatur und von der Geschwindigkeit des Gas-Stroms, hier wurden 1,9 mmol O₃/min bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 l/h [2h] bzw. 2 mmol O₃/min bei 60 l/h gefunden. Für (unsensibilisierte und sensibilisierte) Photooxidationen wurde eine 100-W-Hg-Hochdrucklampe mit GWS-Filter (Absorption < 449 nm) in einer ausgeheizten Pyrex-Belichtungsapparatur bei RT. benutzt. Für 'inverse' Ozonolysen von **19** wurden O₃-Lsgn. in CH₂Cl₂ bei –70° (Trockeneis/EtOH-Bad) zur genauen Gehaltsbestimmung folgendermassen bereitet: In mehreren Versuchen wurden je 100 ml CH₂Cl₂ 15 min in einem 250-ml-Dreihalskolben gekühlt, dann 10 min O₃/O₂-Gas-Gemisch durchgeleitet, wobei O₃ unter Bildung einer tiefblauen Lsg. ausgewaschen wurde. Der Gas-Raum über der O₃-Lsg. wurde 2 min mit trockenem N₂ gespült. Danach wurde 1/5 der O₃-Lsg. (20 ml) mittels eines umgebauten Stickstoffhebers zur Volumenbestimmung in einen Messzylinder gefüllt. Zur Kontrolle, ob bei diesem Abfüllvorgang O₃ verloren geht, wurden in der abgefüllten sowie der Restlsg. iodometrische Gehaltsbestimmungen durchgeführt (1. Zugabe von NaI in MeOH/AcOH; 2. Titration des ausgeschiedenen I₂ durch eingestellte Na₂S₂O₃-Lsg.). Die ermittelten Werte für die umgefüllten und nicht umgefüllten O₃-Lsgn. differierten nur wenig (beim Umfüllen traten nur 2–7% Verlust bei zahlreichen Versuchen auf), der O₃-Gehalt in den Lsg. unterschiedlicher Ansätze betrug 6,5–8,0 mmol O₃/100 ml CH₂Cl₂. Die eigentliche Problematik bei der 'inversen' Ozonolyse bestand in der Zugabe der Lsg. von **19** in CH₂Cl₂ zu den Ozon-Lsg. Die Reproduzierbarkeit der Umsetzungen war stark abhängig von Rührgeschwindigkeit (mechanische O₃-Verluste) sowie von Zugabegeschwindigkeit und Temp. (thermische O₃-Verluste). War die Konzentration von **19** in einer gekühlten Lsg. in CH₂Cl₂ zu hoch, so kristallisierte **19** in unerwünschter Weise aus. War die Konzentration niedrig, dann war das Volumen der zuzugebenden Lsg. zu gross. In einem Blindversuch wurde gefunden, dass bei Zugabe von reinem CH₂Cl₂ von RT. unter Rühren schon bis zu 40% O₃ in einer vorgelegten O₃-Lsg. verloren gehen können. Diese Faktoren wurden bei den Versuchsreihen zur 'inversen' Ozonolyse von **19** im Hinblick auf bestmögliche Reproduzierbarkeit berücksichtigt. Die Herstellung von destilliertem **6b**/Aceton-Gemisch erfolgte nach [22]. Dünnschichtchromatographie (DC): Reaktionskontrollen mittels DC-Fertigfolien *Alu-gram*® *SIL G/UV₂₅₄* und *Polygram*® *Alox N/UV₂₅₄* von *Macherey und Nagel*. Schmp.: geeichter *Kofler*-Heiztisch (*Heraeus*). IR-Spektren. *Beckman IR-33*; in cm⁻¹. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: *Bruker WH-90* (¹H) und *Bruker AM-400* (¹H bei 400 MHz; ¹³C bei 100 MHz und Breitbandentkopplung); δ in ppm rel. zu SiMe₄ (=0 ppm). EI-MS von **19**: *Finnigan MAT-311* (70 eV). CI-MS von **24**: *Finnigan MAT-90* (120 eV, Isobutan).

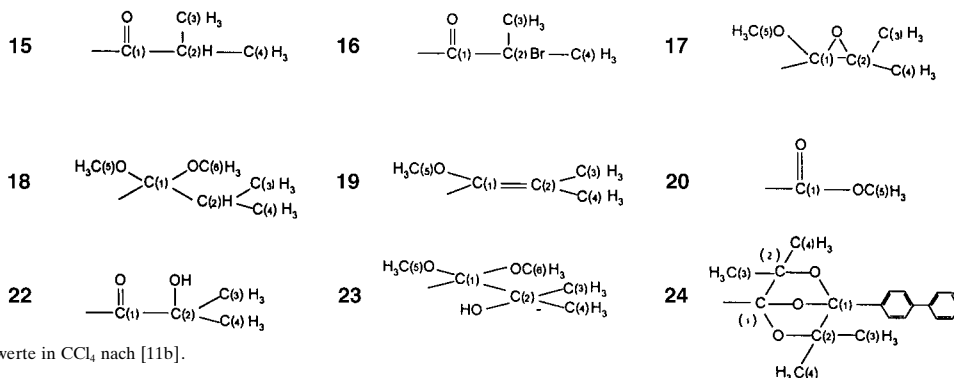
2. *Herstellung von 15–18, 20, 22 und 23.* Nach gegebenen Vorschriften wurden hergestellt: 1-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2-methylpropan-1-on (**15**) [43], 1-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2-bromo-2-methylpropan-1-on (**16**) [43c], 2-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2-methoxy-3,3-dimethyloxiran (**17**) [11], 4-(1,1-Dimethoxy-2-methylpropyl)-1,1'-biphenyl (**18**) analog zur allgemeinen Herstellung von Diethyl-acetalen mittels Orthoameisensäureestern [44], Methyl-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylat (**20**) analog zur allgemeinen Herstellung von Methylestern aus Carbonsäuren und Diazomethan gemäss [44] (S. 601), 1-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on (**22**) [11a] und β,β-Dimethoxy-α,α-dimethyl [1,1'-biphenyl]-4-ethanol (**23**) [11a]. *Tab. 3* gibt eine Übersicht über alle in dieser Arbeit erhaltenen und zum Vergleich auf unabhängige Weise hergestellten Verbindungen mit ([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-Substitution sowie deren charakteristische NMR-Daten.

3. *4-(1,1-Dimethoxy-2-methylpropyl)-1,1'-biphenyl (18).* Unter Feuchtigkeitsschluss wurden 11,2 g (50 mmol) **15** in einem Gemisch von 40 ml abs. MeOH, 8,0 g (72 mmol) Trimethyl-orthoformiat und einer kat. Menge (20 mg) 4-Methylbenzolsulfonsäure (TsOH) gelöst. Das Gemisch wurde 3 d bei RT. gerührt; bereits nach 1 d begannen sich farblose Kristalle von **18** abzuscheiden. Nach 3 d wurde das Gemisch in 50 ml ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. gegeben. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgenutscht, mit H₂O gewaschen, im Exsikkator

Tab. 3. Charakteristische NMR-Absorptionswerte (CDCl₃) aktueller Vergleichssubstanzen mit Biphenyl-Substitution. δ(H) und δ(C) in ppm, J in Hz.

	¹ H-NMR (δ)					¹³ C-NMR (δ)					
	Me	Me	CH	MeO	arom. H	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
15	1,25 (d, J = 6,7)	1,25 (d, J = 6,7)	3,55–3,60 (sept., J = 6,7)	/	7,37–7,47 (m, 3 H) 7,60–7,67 (m, 4 H) 8,10–8,13 (m, 2 H)	203,8	35,4	19,1	19,1	/	/
16	2,07 (s)	2,07 (s)	/	/	7,38–7,49 (m, 3 H) 7,62–7,67 (m, 4 H) 8,24–8,26 (m, 2 H)	196,2	60,4	30,9	32,3	/	/
17	1,06 (s) (1,02 (s)) ^{b)}	1,57 (s) (1,50 (s)) ^{b)}	/	3,26 (s) (3,18 (s)) ^{b)}	7,33–7,54 (m, 5 H) 7,60–7,64 (m, 4 H)	91,3	67,3	19,9	20,1	52,6	/
18	0,80 (d, J = 6,8)	0,80 (d, J = 6,8)	2,34 (sept., J = 6,8)	3,24 (s, 6 H)	7,41–7,46 (m, 4 H) 7,56–7,62 (m, 5 H)	106,2	32,8	17,4	17,4	48,7	48,7
19	1,70 (s)	1,85 (s)	/	3,33 (s)	7,28–7,43 (m, 5 H) 7,55–7,60 (m, 4 H)	148,7	115,8	17,6	19,7	57,2	/
20	/	/	/	3,92 (s)	7,34–7,46 (m, 3 H) 7,58–7,65 (m, 4 H) 8,07–8,10 (m, 2 H)	166,9	/	/	/	52,1	/
22	1,67 (s)	1,67 (s)	/	/	7,39–7,50 (m, 3 H) 7,62–7,69 (m, 4 H) 8,10–8,13 (m, 2 H)	203,8	76,3	28,5	28,5	/	/
23	1,14 (s)	1,14 (s)	/	3,44 (s, 6 H)	7,34–7,61 (m, 9 H)	104,7	76,8	25,8	25,8	51,5	51,5
24	1,08 (s, 6 H)	1,08 (s, 6 H)	/	/	7,34–7,38 (m, 2 H) 7,43–7,47 (m, 4 H) 7,60–7,65 (m, 8 H) 7,70–7,72 (m, 4 H)	110,0	87,8	20,4	27,0	/	/

^{a)} Reste R mit folgenden Numerierungen (¹³C-NMR-Daten):



^{b)} Messwerte in CCl₄ nach [11b].

über P₂O₅ getrocknet und aus abs. MeOH umkristallisiert: 11,4 g (86%) **18**. Schmp. 72°. IR (KBr): 2850 (OCH₃), 1600, 1560, 1500 (Aromaten). ¹H- und ¹³C-NMR (CDCl₃): Tab. 3.

4. 4-(1-Methoxy-2-methylprop-1-enyl)-1,1'-biphenyl (**19**). Unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluss wurden 10,0 g (37 mmol) **18** geschmolzen und unter magnetischem Rühren mit einigen Tropfen einer ges. Lsg. von TsOH in MeOH versetzt. Im Bad von ca. 80° wurde sich langsam bildendes MeOH durch Anlegen von Vakuum im Verlauf von 4 h in eine Kühlfalle von –70° abkondensiert. Die Apparatur wurde danach mit N₂ gefüllt, das Gemisch in 10 ml abs. Et₂O gelöst und die Sulfonsäure durch Zugabe von NaH im Überschuss und Rühren neutralisiert. Nach Abfiltrieren der nicht gelösten Salze wurde das Filtrat unmittelbar destilliert und lieferte 5,9 g (67%) (Verluste durch Polymeren-Bildung!) **19**. Farbloses Öl vom Sdp. 90–93°/10^{–3} Torr, das beim Aufbewahren im Kühlschrank kristallisierte und bei ca. 15° wieder schmolz. IR (Film): 1670 (C=C), 1600, 1490 (Aromat), 1100 (Enolether C–O–C). ¹H- und ¹³C-NMR (CDCl₃): Tab. 3. EI-MS (70 eV): 238 (100, M⁺), 223 (17,5), 195 (12,6), 191 (19,7), 181 (26,3), 165 (26,8), 161 (37,0), 153 (27,6), 152 (46,8), 127 (6,4), 126 (6,9), 77 (18,6), 76 (19,3). Mit den in [12a] angegebenen Werten besteht keine Übereinstimmung.

5. Ozonolysen von **19**. 5.1. Konventionelle Methode. In die Lsg. von **19** in verschiedenen Lsgm. (1. 5,0 g (21 mmol) in 70 ml CFCl₃ bei –70°; 2. 14,0 g (58 mmol) in 150 ml CH₂Cl₂ bei –70°; 3. 10,0 g (42 mmol) in

150 ml CCl₄ bei –10°) wurde O₃/O₂-Gas-Gemisch bis zur leichten Blaufärbung eingeleitet (Dauer bei 1. ca. 8–9 min, bei 2. ca. 24 min, bei 3. ca. 17 min). Nicht verbrauchtes O₃ wurde nach Abschalten des Ozonisators im Verlauf von 5 min mit O₂ in eine von Reaktionsbeginn an nachgeschaltete saure (AcOH) Iodid-Lsg. in H₂O/MeOH übergetrieben; durch Titration des abgeschiedenen I₂ mit wässr. Na₂S₂O₃-Lsg. wurde der Gesamt-O₃-Verbrauch ermittelt und dem gemäss einer (1:1)-Stöchiometrie berechneten O₃-Verbrauch gegenübergestellt. Unabhängig vom Lsgm. waren die O₃-Verbräuche < 1 (bei 1. 0,71, bei 2. 0,70, bei 3. 0,69), als jeweiliges Reaktionshauptprodukt wurde *Methyl-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylat* (**20**) in Ausbeuten > 80% (bei 1. 86%, bei 2. 83%, bei 3. 84%) isoliert; bemerkenswert war, dass alle Lsg. nach Entfernung des nicht umgesetzten O₃ *Peroxidfrei* waren, und dass als flüchtiges Produkt *Aceton* (**11**) auftrat (wegen Flüchtigkeit keine quantitative Erfassung).

Da die mittels ¹H-NMR abgeschätzte Aceton-Menge nur einen Bruchteil der aus **19** stammenden Isopropyliden-Gruppe enthielt, wurde ein Analogansatz zu 2. in CH₂Cl₂ dahingehend abgeändert, dass das aus dem Reaktionsgefäss austretende Gas-Gemisch zuerst durch eine Gas-Waschflasche mit ges. wässr. Ba(OH)₂-Lsg. vor derjenigen mit Iodid-Lsg. geleitet wurde. Dabei wurden 130 mg (ca. 1%) BaCO₃ abgeschieden; die zur Absicherung bei abgeschaltetem Ozonisor erfolgte Blindprobe war negativ. Ein weiterer Anteil der fehlenden Isopropyliden-Gruppe aus **19** fand sich in einer nicht näher untersuchten Polymeren-Menge (¹H-NMR), wie sie auch schon bei der Destillation von **19** in erhöhtem Mass auftrat, wenn O₂ nicht sorgfältig genug ferngehalten worden war. Letztlich befand sich ein weiterer Teil der Isopropyliden-Gruppe in geringen Anteilen in den schon bekannten Nebenprodukten mit Biphenyl-Substitution aus *Tab. 3*. Ungeachtet dessen erlitt auch Aceton unter den Reaktionsbedingungen eine ¹H-NMR-nachweisbare Aldol-Selbstaddition zum *4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on* (**21**). (¹H-NMR (CDCl₃): 1,25 (2 Me); 1,64 (CH₂); 2,17 (1 Me); 3,86 (OH); [45]: Messung in CCl₄ mit fast identischen Werten. ¹³C-NMR (CDCl₃): 210,0 (C=O); 89,5 (C); 54,9 (CH₂); 31,7 (MeCO); 29,3 (Me).

Zur Abschätzung des Verhältnisses der beiden Carbonyl-Verbindungen **20** und **11** wurde der Ansatz gemäss 1. in CFCl₃ bei –30° [13] wiederholt. Im nach quant. Umsetzung von **19** direkt ¹H-NMR-spektrometrisch vermessenen Gemisch betrug das Verhältnis **20/11** ca. 11:1, jedoch war neben **11** auch schon sein Aldol-Addukt **21** deutlich erkennbar. Nicht erkennbar waren dagegen Oxiran **17**, Acetal **18** und Bicyclus **24**, während die Ketone **15** und **22** sowie das Acetal **23** als MeOH-Addukt von **17** merklich auftraten. Jedoch waren auch noch weitere schwache Signale nicht bekannter Spuren-Produkte vorhanden.

5.2. *'Inverse' Methode*. In wiederholten Versuchen wurde – unter Berücksichtigung des jeweiligen Ozon-Verlustes, den eine in der Kälte ges. Lsg. von O₃ in CH₂Cl₂ bei Zugabe der aliquoten Menge Lsgm. im Blindversuch erleidet – die blaue O₃-Lsg. mit eingestellten Lsg. von **19** in der entsprechenden Menge CH₂Cl₂ unter Kühlung im Trockeneis/EtOH-Bad tropfenweise bis zur Entfärbung versetzt. Trotz teilweise starker Schwankungen der Ergebnisse (z.B. Abhängigkeit von der Konzentration der Lsg. von **19** in CH₂Cl₂, von der Zutropfgeschwindigkeit, Versuchsdurchführung mit oder ohne Rühren) konnte eine ungefähre (1:1)-Stöchiometrie zwischen O₃ und **19** ermittelt werden; nach Eindampfen zeigte die NMR-Analyse (CDCl₃), dass noch ca. 43% **19** nicht umgesetzt worden waren.

In einem analogen Versuch wurden deshalb nur noch 80% der berechneten Menge **19** in CH₂Cl₂ zugegeben und der Überschuss O₃ und das Lsgm. wie zuvor abgedampft. ¹H-NMR (CDCl₃): quant. Umsetzung von **19**; bzgl. des Biphenyl-Restes (9 arom. H = 100%) wurden folgende relativen Ausbeuten an Biphenyl-Substitutionsprodukten (Summe 101%) ermittelt: Ester **20** (68%) und Acetal **18** (17%) als Hauptprodukte, daneben *2-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2-methoxy-3,3-dimethyloxiran* (**17**; 8%), *1-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on* (**22**; 6%) und *1-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2-methylpropan-1-on* (**15**, 2%). ¹³C-NMR (vgl. *Tab. 3*): alle Signale vorhanden, mit Ausnahme des Signals des Acetal-C-Atoms von **17** (reines **17** in CDCl₃: 91,3 ppm (C(1)), s. *Tab. 3*). Aceton war aufgrund seiner Flüchtigkeit nicht sicher bestimmbar. Sein Aldol-Addukt **21** trat jedoch in geringer Menge auf, Signal-Überlagerungen mit etwaigen Folgeprodukten und den bereits identifizierten Biphenyl-Substitutionsprodukten behinderten jedoch eine genaue Bestimmung.

5.3. *Eosin-sensibilisierte Photooxidation von Enolether 19⁴⁾*. Eine Lsg. von 5,0 g (21 mmol) **19** in 70 ml Eosin-ges. CCl₄ wurde bei RT. und unter Einleiten von trockenem O₂ bis zur quant. Umsetzung belichtet (vgl. *Allgemeines*). Die ¹H-NMR-Analyse des rohen Reaktionsgemisches zeigte wie zuvor Ester **20** als Hauptprodukt, Aceton (**11**) war ebenfalls nur in wesentlich kleinerem Ausmass nachweisbar. Eindampfen und nachfolgende Säulenchromatographie (SC; neutrales Al₂O₃, CH₂Cl₂) ergaben 3,5 g (79%) Ester **20**.

5.4. *Autoxidationen von 19*. Die Lsg. von Enolether **19** unterschiedlicher Konzentrationen in CCl₄ (Lsg. I, 0,84M: 10,0 g (42 mmol) **19** in 50 ml; Lsgn. II, 0,7M: 5,0 g (21 mmol) **19** in 30 ml; Lsg. III, 0,58M: 7,0 g (29 mmol)

⁴⁾ Für Eosin als Triplett-Sensibilisator vom ππ*-Typ (Triplett-Energie 43,2–46,0 kcal/mol), s. [46].

19 in 50 ml; Lsg. IV, 0,5M: 6,0 g (25 mmol) **19** in 50 ml) wurden bei diffusem Tageslicht (Lsg. I–III) oder unter Lichtausschluss (Lsg. IV) jeweils 70, 74, 69 bzw. 69 h bei 67–70° gerührt. Danach wurden die Produkt-Ausbeuten ¹H-NMR-spektrometrisch und/oder durch Isolieren ermittelt: s. Tab. 1.

5.5. *Unsensibilisierte Photooxidation von Methoxyoxiran 17*. Wie in 5.3 beschrieben – jedoch ohne Sensibilisatorzusatz – wurden 5,0 g (19,6 mmol) Oxiran **17** in 70 ml CCl₄ mit einem kräftigen O₂-Strom (3 Blasen/s) begast und 15 min wie zuvor belichtet. Danach wurde eingedampft und der Rückstand durch SC (Al₂O₃ (neutral), Petrolether/Et₂O 5:1, dann Et₂O und letztlich Et₂O/AcOEt 1:3) getrennt: 1,2 g (29%) Ester **20** vom Schmp. 108–110° ([21]: 113–115°), 0,7 g (16%) 1,4-Bis([1,1'-biphenyl]-4-yl)-3,3,6,6-tetramethyl-2,5,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan **24** vom Schmp. 161° sowie 0,8 g (17%) Hydroxy-keton **22** vom Schmp. 91–93° ([11a]: 94–95°).

Daten von 24: Für Röntgenstrukturanalyse, s. *Figur*. IR (KBr): 3000w, 1600w, 1320s, 1165s, 1070s, 1010s, 850s. ¹H- und ¹³C-NMR (CDCl₃): Tab. 3. CI-MS: 463 (100), 404 (43), 279 (11), 181 (50). Anal. ber. für C₃₂H₃₀O₃ (462,6): C 83,09, H 6,53; gef.: C 82,40, H 6,50²) (Hydrolyse-empfindliches Doppelacetal!).

5.6. *Reaktion von Enolether 19 mit 6b unter verschiedenen Bedingungen*. 5.6.1. *Vorlage von 19 in abs. CH₂Cl₂ und Zugabe von 6b in Aceton als destilliertes Gemisch* [22]. Mittels einer Spritze wurden 0,5 ml (1,7 mmol) **19** in 10 ml abs. CH₂Cl₂ eingebracht und zu dieser Lsg. unter Rühren bei 0° 80 ml (1,76 mmol) **6b** in Aceton getropft. Danach wurde 2 h weitergerührt, bei RT. eingedampft und der Rückstand in CDCl₃ aufgenommen und NMR-spektrometrisch analysiert (s. Tab. 2).

5.6.2. *Vorlage von 6b in Aceton* [22] bei –70° bzw. bei +25° und direkte Zugabe von Enolether **19** ohne Lsgm. mittels einer Spritze. Unter N₂ und Rühren wurden 30 ml (0,66 mmol) **6b** in Aceton bei –70° mittels einer Spritze durch ein Septum mit 1 mol-equiv. Enolether **19** (0,2 ml) versetzt und weitere 2 h bei –70° gerührt. Danach war das **6b** quantitativ umgesetzt (Peroxid-Test), und die Lsg. wurde wie zuvor behandelt. Ergebnisse: s. Tab. 2.

Bei 25° wurden 52 ml (1,14 mmol) **6b** in Aceton wie zuvor mit 1 mol-equiv. Enolether **19** (0,33 ml) umgesetzt und das Reaktionsgemisch analysiert. Ergebnisse: s. Tab. 2.

5.7. *Reaktion von Methoxyoxiran 17 mit abs. Aceton*. Unter N₂ wurden 2,50 g (10 mmol) **17** in 20 ml abs. Aceton gelöst und 48 h bei RT. gerührt. Danach wurde wie in 5.6 beschrieben aufgearbeitet und die Lsg. des Reaktionsrückstands ¹H-NMR-spektrometrisch untersucht. ¹H-NMR (Integration): 74% unverändertes **17**, 15% Hydroxy-keton **22** und 5% Hydroxy-acetal **23** neben Spuren weiterer nicht bekannter Produkte; intensive Signale von Hydroxy-keton **21**, entsprechend den Werten aus [45].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 7. Mitt.: K. Schank, C. Schuhknecht, *Sulfur Lett.* **1990**, 12, 91; 9. Mitt.: K. Schank, P. Beljan, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 558.
- [2] a) K. Schank, C. Schuhknecht, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2000; b) K. Schank, M. Buschlinger, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 196; c) K. Schank, S. Pistorius, M. Weiter, F. Werner, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 409; d) K. Schank, P. Beljan, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 558; e) K. Schank, H. Beck, G. Himbert, *Synthesis* **1998**, 1718; f) K. Schank, H. Beck, M. Buschlinger, J. Eder, T. Heisel, S. Pistorius, C. Wagner, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 801; g) K. Schank, H. Beck, F. Werner, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 1611; h) K. Schank, C. Marson, T. Heisel, K. Martens, C. Wagner, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 3312.
- [3] A. F. Holleman, E. Wiberg, in 'Lehrbuch der Anorganischen Chemie', 91.–100. Aufl., Ed. N. Wiberg, de Gruyter, Berlin-New York, 1985.
- [4] A. F. Holleman, E. Wiberg, in 'Lehrbuch der Anorganischen Chemie', 101. Aufl., Ed. N. Wiberg, de Gruyter, Berlin-New York, 1995, S. 508.
- [5] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 811.
- [6] Y. Zhang, R. H. Terrill, T. A. Tanzer, P. W. Bohn, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2654; K. L. Norrod, K. L. Rowlen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2556.
- [7] R. L. Kuczkowski, *Adv. Oxygenat. Processes* **1991**, 3, 1.
- [8] K. Griesbaum, W.-S. Kim, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5574.
- [9] K. R. Kopecky, Y. Xie, J. Molina, *Can. J. Chem.* **1993**, 71, 272.
- [10] R. W. Murray, W. Kong, S. N. Rajadhyaksha, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 315.
- [11] a) C. L. Stevens, S. J. Dykstra, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 5975; b) D. N. Kevill, N. H. Cromwell, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 499.

- [12] a) T. S. Cantrell, A. C. Allen, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 135; b) J. A. Krom, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8747; c) A. Streitwieser, J. A. Krom, K. V. Kilway, A. Abbotto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10801.
- [13] R. Keasalar, 'Vertiefungsarbeit zum Organisch-Chemischen Praktikum für Fortgeschrittene', Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1996.
- [14] P. S. Bailey, in 'Ozonation in Organic Chemistry', Vol. I, 'Olefinic Compounds', Academic Press, 1978, S. 190, 193, 208 und 218.
- [15] L. Lopez, L. Troisi, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7321; M. Matsumoto, H. Suganuma, M. Azami, N. Aoshima, H. Mutoh, *Heterocycles* **1995**, *41*, 2419.
- [16] a) R. W. Hoffmann, J. Schneider, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3698; Weiteruntersuchung dieser Reaktion: b) K. R. Kopecky, J. Molina, R. Rico, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 2234; c) K. R. Kopecky, Y. Xie, 208th ACS Nat. Meeting, Div. Org. Chem., Abstr. No. 278, Washington D.C., 1994; d) P. D. Bartlett, M. E. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3033; e) M. A. Pericás, F. Serratos, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4969.
- [17] G. Maas (Universität Kaiserslautern, jetzt Universität Ulm), persönliche Mitteilungen.
- [18] F. W. Breitbeil III, J. L. Schranz, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4649; P. Calinaud, J. Gelas, S. Veyssières, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2769; G. F. Hennion, E. J. Watson, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 658.
- [19] L. Lopez, L. Troisi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3097.
- [20] G. W. Griffin, N. R. Bertonière, in 'Carbenes', Eds. M. Jones Jr., R. A. Moss, Wiley-Interscience, 1973, Vol. I, S. 305 auf S. 318.
- [21] C. L. Stevens, J. Tazuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 715.
- [22] W. Adam, L. Hadjarapoglou, *Topics Curr. Chem.* **1993**, *164*, 45.
- [23] R. Groote, A. Zoock, J. Stuempfel, H. Zachner, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 525.
- [24] A. Bravo, F. Fontana, G. Fronza, A. Mele, F. Minisci, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1573; X. Du, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6480.
- [25] a) P. S. Bailey, in 'Ozonation in Organic Chemistry', Academic Press, 1978, Vol. I, S. 219 und 231; Academic Press, 1982, Vol. II, S. 372; b) A. A. Gorman, G. Lovering, M. A. J. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *101*, 3050; c) A. A. Gorman, I. R. Gould, I. Hamblett, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7098; d) A. A. Gorman, I. Hamblett, C. Lambert, B. Spencer, M. C. Standen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8053; e) I. Saito, T. Matsuura, K. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3200; f) K. Yamaguchi, Y. Ikeda, T. Fueno, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2099; g) Y. Yoshioka, S. Yamada, T. Kawakami, M. Nishino, K. Yamaguchi, I. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2693; h) A. Darmanyan, W. S. Jenks, 216th ACS Nat. Meeting, Div. Org. Chem., Abstr. No. 270, Boston MA, 1998; i) W. A. Pryor, R. A. Patsiga, *Spectrosc. Lett.* **1969**, *2*, 61 und 353; j) J. Betts, J. C. Robb, *J. Chem. Soc., Faraday Soc. Trans.* **1969**, *65*, 2144; k) P. Zurer, *Chem. Eng. News* **1996**, *74* (14), 3; l) W. A. Pryor, *Chem. Eng. News* **1996**, *74* (28), 5; m) M. Kojima, A. Ishida, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2211.
- [26] F. Negri, M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7124.
- [27] A. J. McLean, M. A. J. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4786.
- [28] A. P. Schaap, L. Lopez, S. D. Gagnon, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 663; A. P. Schaap, S. Siddiqui, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5149; A. P. Schaap, S. Siddiqui, G. Prasad, A. F. M. M. Rahman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6087; A. P. Schaap, S. Siddiqui, G. Prasad, E. Palomino, M. Sandison, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2229.
- [29] G. L. Closs, M. D. Johnson, J. R. Miller, P. Piotrowiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3751.
- [30] W. Rettig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, *39*, 398; W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 971.
- [31] E. Müller, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1949**, *1*, 325; D. J. Unett, R. A. Caldwell, *Res. Chem. Intermed.* **1995**, *21*, 665.
- [32] M. Klessinger, J. Michl, in 'Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle', VCH, Weinheim, 1990, S. 240.
- [33] A. Weller, *Pure Appl. Chem.* **1968**, *16*, 115.
- [34] I. Fleming, in 'Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions', 'High-Energy and Low-Energy SOMOs', J. Wiley & Sons, London-New York-Sydney-Toronto, 1976, Fig. 5-2, S. 184.
- [35] M. Singh, R. W. Murray, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4263.
- [36] M. Ferrer, F. Sánchez-Baeza, J. Casas, A. Messegue, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2981.
- [37] R. Vanni, S. J. Garden, J. T. Banks, K. U. Ingold, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7999.
- [38] a) M. Schmittel, M. Röck (Universität Freiburg), persönliche Mitteilungen, 1993; b) M. Schmittel, M. Röck, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1611.

- [39] a) K. Tanemura, T. Horaguchi, T. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 304; b) G. Maity, S. C. Roy, *Synth. Commun.* **1993**, 23, 1667; c) L. Ebersson, in 'Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry', 'Synthetic Application of ET Reactions', Springer, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo, 1987, S. 210.
- [40] R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5117.
- [41] R. F. Langler, R. K. Raheja, K. Schank, H. Beck, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 1943.
- [42] P. D. Bartlett, in 'Organic Free Radicals', Ed. W. A. Pryor, ACS Symposium Series 69, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1978, Kap. 2, S. 15.
- [43] a) L. M. Long, H. R. Henze, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 1939; als Analogvorschrift zu b) W. Dilthey, *J. Prakt. Chem.* [2] **1921**, 101, 177 auf S. 194; c) N. H. Cromwell, P. H. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1237.
- [44] 'Organikum', 20. Aufl., J. A. Barth, Heidelberg-Leipzig 1996, S. 436.
- [45] R. Groote, A. Zeeck, J. Stuempfel, H. Zaehner, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 525.
- [46] W. Adam, in 'Wasserstoffperoxid und seine Derivate, Chemie und Anwendung', 'Singlet Molecular Oxygen and its Role in Organic Peroxide Chemistry', Ed. W. Weigert, Hüthig, Heidelberg, 1978, Kap. VI, S. 127, Tab. 1 auf S. 137.

Eingegangen am 1. November, 2001